

Approved For Release STAT
2009/08/19 :
CIA-RDP88-00904R000100120

Dec

Approved For Release
2009/08/19 :
CIA-RDP88-00904R000100120



Вторая Международная конференция
Организации Объединенных Наций
по применению атомной энергии
в мирных целях

A/CONF/15/P/2127
USSR
ORIGINAL: RUSSIAN

Не подлежит оглашению до официального сообщения на Конференции

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ХИМИИ АМЕРИЦИЯ

Г.Н.Яковлев, В.Н.Косяков

Обширная программа реакторостроения связана с созданием реакторов для производства электроэнергии и исследовательских реакторов с мощными потоками нейтронов, а также с применением плутония в качестве делящегося материала. При этом, благодаря глубокому выгоранию ядерного горючего, будет получаться плутоний с высоким содержанием тяжелых изотопов. В виде сплава с ураном или сплавов с инертными разбавителями алюминием и цирконием плутоний может быть вновь использован как делящийся материал. В результате этого значительно расширяются возможности получения трансплутониевых элементов. Помимо америция-241 и кюрия-242 станут доступны в значительных весовых количествах америций-243, тяжелые изотопы кюрия и, в дальнейшем, калифорния. Изотопы этих элементов будут побочными продуктами переработки ядерного горючего или будут получаться из специально облученных материалов.

При экстракционной переработке облученного ядерного горючего трансплутониевые элементы концентрируются вместе с продуктами деления. В дальнейшем получается фракция, содержащая трансплутониевые элементы, вместе с редкоземельными продуктами деления. Групповое разделение трансплутониевых и редкоземельных элементов, а также трансплутониевых элементов друг от друга является весьма сложной задачей даже при работе с малыми количествами. В данном случае процесс осложняется огромной удельной активностью исходных материалов.

Исследования в этой области имеют большое научное и практическое значение, поэтому изучение химии трансплутониевых элементов.

25 YEAR RE-REVIEW

-2-

и в первую очередь, америция и кюрия, как наиболее доступных из них, приобретает особую ценность.

1. Методы выделения америция, состав и растворимость некоторых соединений америция

Методам радиохимического выделения америция посвящена обширная литература (1-5). Выбор методов определяется составом исходного материала и наличием или возможностью изготовления соответствующей аппаратуры.

Рассматриваются три класса методов выделения и очистки америция: ионный обмен, экстракция растворителями и осаждение.

а) Методы ионного обмена. Полное разделение трехвалентных актинидов и редкоземельных продуктов деления может быть достигнуто методами ионного обмена. Работа с высокоактивными материалами осложняется радиолитическими эффектами. Разложение воды под действием излучения с образованием газообразных продуктов в столбе смолы значительно затрудняет выполнение задачи. Подбором размеров аппаратуры, регулированием скорости элюирования и температуры можно избежать разрывов столба смолы и добиться успешного разделения. Во всех случаях следует стремиться к тому, чтобы газы, образующиеся в активной зоне столба смолы, успевали вымываться элюентом.

Для группового отделения америция и кюрия от редкоземельных продуктов деления широко применяется 20%-ный спирт, насыщенный газообразным хлористым водородом. Фактор разделения для спиртового раствора в два раза выше, чем для 13 м водного раствора HCl. Однако, при использовании этого элюента в условиях высокой удельной активности требуется большая осторожность вследствие весьма сильных радиолитических эффектов. Тиоцианат аммония в этом отношении значительно более устойчив.

Разделение америция и кюрия является одной из наиболее трудных хроматографических операций. При элюировании цитратом аммония были достигнуты хорошие результаты, однако успешное применение этого элюента для высокоактивных материалов связано с большими затруднениями. Винная и молочная кислоты, при известных условиях, обеспечивают лучшее разделение, однако они также были найдены непрактичными. В отличие от всех перечисленных выше реагентов α -оксиизобутират аммония позволяет проводить разделение при охлаждении, а также на колонках небольшой высоты, что очень важно для разделения

- 4 -

элементов с высокой удельной α -активностью. Разделение весовых количеств америция и кюрия было успешно выполнено в условиях, когда смола подвергалась дозе облучения $0,01 \text{ ватт.час}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$. Это значение является далеко не предельным при использовании анионообменных процессов для концентрирования актинидов. В тех случаях, когда имеет место селективная сорбция, доза может быть повышена в десятки раз.

Несмотря на все перечисленные выше затруднения, возникающие при использовании методов ионного обмена в условиях высокой радиации, широкая программа поисковых работ позволила определить наилучшие условия разделения для всех случаев, которые встречались в практике. Надежность процесса разделения позволила применить автоматическое управление технологическими операциями.

б) Методы экстракции растворителями. Трехвалентный америций легко экстрагируется три-н-бутилфосфатом (ТБФ) из концентрированных растворов. На рис. 1 и 2 показаны некоторые результаты, полученные при изучении экстракции трехвалентного америция и кюрия ТБФ из растворов нитратов лития, натрия, аммония, бериллия, магния, кальция, меди, марганца, алюминия, железа и лантана в $0,5 \text{ M HNO}_3$.⁶ Интересно также отметить, что в отсутствии второго нитрата при концентрации HNO_3 менее $5-6 \text{ M}$ коэффициент распределения кюрия оказывается меньше соответствующего коэффициента для америция.

Значительный практический интерес представляет применение экстракционных методов для выделения америция и кюрия из концентратов, содержащих редкоземельные продукты деления. Однако, в системе ТБФ- HNO_3 , при многоступенчатой экстракции, неодим и прометий сопровождают америций и кюрий. Для разделения их требуется применение иных методов.

Экстракция америция ТБФ широко употребляется для грубой очистки от щелочных и щелочноземельных металлов.

С помощью ди-(2 этил-гексил)-ортофосфорной кислоты 7 можно получить более высокое отношение коэффициентов распределения соседних элементов в ряду лантанидов, равное 2,9; по сравнению с 1,9 в системе ТБФ - HNO_3 . Этот экстрагент более устойчив к гидролизу и менее растворим в воде, чем ТБФ. Однако, задача экстракционного разделения трансплутониевых элементов от лантанидов, а также трансплутониевых элементов друг от друга полностью не решается. Требуются дальнейшие физико-химические исследования, поиски новых более перспективных экстрагентов и решение сложных инженерно-тех-

-4-

нических задач.

Значительный интерес представляло изучение возможности использования ТБФ для экстракции соединений шестивалентного америция. Однако оказалось, что америцил-нитрат не экстрагируется ТБФ, так как быстро восстанавливается органическим растворителем до нитрата америция (III).

в) Методы осаждения. Плутоний обычно отделяется от америция посредством осаждения перекиси плутония в кислой среде. Для отделения свинца и висмута применяется осаждение их в виде сульфидов.

Осаждение оксалатов америция и редкоземельных элементов широко применяется для отделения их от больших количеств железа, хрома и никеля. Если концентрация америция и редкоземельных элементов мала, то в качестве носителя используется оксалат кальция. Осадок может быть легко превращен в гидроокись обработкой горячей щелочью, кальций удаляется при последующих промывках. В ряде случаев более удобным носителем является оксалат урана (IV). Если в растворе присутствует плутоний, то америций осаждается вместе с оксалатом плутония (IV).

От железа, хрома и никеля америций отделяется также в виде $K_8Am_2(SO_4)_4$. В качестве носителя употребляется $K_8Pu_2(SO_4)_4$. Этот метод обычно применяется в тех случаях, где не требуется дистанционного оборудования.

Для отделения америция от редкоземельных продуктов деления применяется осаждение калий-америцил-(V)-карбоната. При малой концентрации америция в качестве носителя используется уранил - или плутонилтрикарбонат калия. Ранее широко применявшийся фторидный метод в настоящее время находит ограниченное применение. Восстановление америция (VI) продуктами радиолиза приводит к значительным потерям америция.

г) Выделение америция из старых препаратов плутония. Наиболее простым путем для получения чистого изотопа Am^{241} является выделение его из длительно хранившегося плутония. Америций-241 накапливается в плутонии как продукт β -распада плутония-241.

Один грамм америция-241 был выделен из плутония по описанной ниже схеме.

Плутоний отделялся в виде пероксида. Из фильтрата америций вместе с остатками плутония осаждался с гидроокисью железа, которая отделялась на фильтре и растворялась в серной кислоте. Плутоний

-5-

ний восстанавливался до трехвалентного состояния и осаждался в виде $K_8Pu_2(SO_4)_7$. Америций соосаждался с плутонием. После повторного осаждения двойных сульфатов было достигнуто полное отделение от железа. Осадок растворялся в 1M HNO_3 , плутоний окислялся бихроматом калия до шестивалентного состояния и америций осаждался в виде $K_8Am_2(SO_4)_7$. Осадок растворялся в 0,1 M HCl после чего остатки плутония экстрагировались раствором теноилтрифторацетона в бензоле. В полученном продукте содержалось по весу около 50% америция. После этого проводился аффинаж америция. Схема аффинажа: удаление металлов сероводородной группы в виде сульфидов, двукратное осаждение америция в виде калий-америцил-(V)-карбоната, осаждение оксалата америция, прокаливание и получение конечного продукта в виде двуокиси америция. Полученный препарат содержал менее 1% примесей.

д) Растворимость и состав некоторых соединений америция: Определена формальная растворимость некоторых соединений америция, главным образом тех соединений, которые имеют значение в аналитической химии этого элемента. Полученные данные приведены в таблице 1.

Таблица 1

Растворимости некоторых соединений америция

Соединения	Состав раствора	Температура (°C)	Формальная растворимость г/л
Гидроокись америция (III)	0,3M NH_4OH	20	$2,4 \cdot 10^{-3}$
Оксалат америция (III)	0,1M $H_2C_2O_4$ + 0,1M HNO_3	22	$1,8 \cdot 10^{-3}$
"	0,25M HNO_3	20	$2,5 \cdot 10^{-1}$
"	0,2 M $H_2C_2O_4$	25	$1,8 \cdot 10^{-2}$
Трифторид америция	2,6 M HF + 1 M HNO_3	25	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Натрий америцилацетат	3M $NaC_2H_3O_2$	22	$6,7 \cdot 10^{-1}$
Калий америцил-(V)-карбонат	3,5M K_2CO_3	25	$4,8 \cdot 10^{-3}$

-6-

Химическим анализом и по спектрам поглощения в поликристаллической фазе при низких температурах идентифицирован ряд двойных сульфатов америция (III) с калием, рубидием, цезием и таллием (I) ⁹.

Двойные сульфаты осаждались из 0,5М раствора серной кислоты добавлением раствора соответствующего сульфата одновалентного металла. В таблице 2 представлены полученные результаты.

Таблица 2

Состав двойных сульфатов америция (III) с одновалентными металлами

Соединение	Исходное молярное отношение $\frac{M}{Am}$		Формальная растворимость г/л	
	от	до	от	до
$K Am(SO_4)_2 \cdot 2 H_2O$	3,0	6,4	3,8	2,8
$K_3 Am(SO_4)_3 \cdot H_2O$	17	37	0,12	0,04
$K_8 Am_2(SO_4)_7$	153	411	0,014	0,003
$Rb Am(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$	0,6	325	7,12	0,8
$CSAm(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$	5,0	400		
$Tl Am(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$	1,9	4,5	5,7	4,6
$Tl_8 Am_2(SO_4)_7$	6,3	17,3	4,2	1,4

2. Некоторые исследования спектров поглощения америция в кристаллах и растворах ^{*)}

Для сопоставления закономерностей наблюдающихся в ряду соединений изоэлектронных аналогов Eu^{3+} и Am^{3+} было предпринято изучение ординарного и двойных сульфатов европия и калия, для которых исследовались фазовая диаграмма системы $K_2SO_4 - Eu_2(SO_4)_3 - H_2O$

*) Данный раздел составлен на основе материалов, представленных Горбенко-Германовым Д.С.

-7-

и спектры поглощения в твердой фазе IO .

Сравнение химических свойств двойных сульфатов Eu^{3+} и Am^{3+} с калием обнаружило глубокое сходство этого ряда соединений в смысле химического поведения и существования ряда аналогичных по составу соединений. Сопоставление спектров поглощения аналогичных соединений Eu^{3+} и Am^{3+} , а также сравнение величин сил осцилляторов, соответствующих электронным переходам, которые для америция были вычислены как для кристаллов двойных сульфатов, так и для растворов Am^{3+} , AmO_2^+ и AmO_2^{2+} в HClO_4 и H_2SO_4 , с несомненностью показало, что $5f$ оболочка значительно больше подвержена влиянию внешних электрических полей. Особенно чувствителен к изменению состава раствора спектр поглощения америция (VI), который исследовался в растворах серной (II) и азотной кислот (рис.3).

Сопоставление теоретически вычисленных величин сил осцилляторов полос поглощения ионов актинидов с найденными экспериментальными значениями для полос Am^{3+} , AmO_2^+ и AmO_2^{2+} в растворах HClO_4 и H_2SO_4 показало, что за появление этих полос ответственны вынужденные электрические дипольные переходы внутри $5f$ - оболочки. Силы осцилляторов полос поглощения Am^{3+} и Eu^{3+} в кристаллах ординарных и двойных сульфатов также свидетельствуют о вынужденном электрическом дипольном характере этих полос. В кристаллах силы осцилляторов полос ${}^7F_0 - {}^5D_{4,2}$ Eu^{3+} превышали силы осцилляторов полос Am^{3+} (4550 и 5030 Å) в среднем на два порядка ($\sim 1,0 \cdot 10^{-7}$ для Eu^{3+} и $\sim 1,0 \cdot 10^{-5}$ для Am^{3+}).

Полученные данные о положении и структуре полос поглощения Am^{3+} (8110 и 10500 Å) и опубликованные данные по люминесценции Am^{3+} в LaCl_3 (12) легли в основу предложенной схемы основного терма $\text{Am}^{3+} {}^7F$.

Исходя из общей ширины мультиплета 7F (12330 cm^{-1}), была вычислена константа экранирования ядра Am^{3+} ($\sigma = 52$). Из этого следует, что $5f$ -оболочка актинидов значительно меньше экранирует ядро, чем $4f$ -оболочка лантанидов (для Eu^{3+} $\sigma = 34$). В предположении о водородоподобной модели иона Am^{3+} было оценено среднее расстояние $5f$ -оболочки от ядра (1 Å).

На основе полученных данных о числе компонент расщепления полос Am^{3+} 4550 и 5030 Å высказано предположение о том, что первые два возбужденных электронных уровня Am^{3+} (21906 и 19877 cm^{-1}) принадлежат к обращенным квинтетным термам.

Первый возбужденный уровень (19877 cm^{-1}) на основе правил от-

-8-

бора для электрического дипольного перехода и наблюдаемого числа компонент расщепления может быть, по-видимому, интерпретирован как 5G_6 .

Экспериментальные данные о числе компонент расщепления полос Am^{3+} и предложенная схема основного септетного термина позволяет сделать вывод о частичном отступлении от нормального типа связи (L, S) и приближении связи к типу промежуточной или jj -связи.

На основании данных об увеличении полуширин компонент расщепления полосы 5030А Am^{3+} в кристаллах соединений америция при повышении температуры сделан вывод об экспоненциальной зависимости между полушириной полосы поглощения и абсолютной температурой, в отличие от линейной зависимости между полушириной и $1/T$, найденной в случае лантанидов.

Радиолитическое восстановление америция (VI) и америция (V)

Известно, что америций (VI) и америций (V) в водных растворах восстанавливаются под действием собственного альфа-излучения (11, 13, 14, 15, 16). Первоначально считалось, что скорость радиолитического восстановления как америция (VI), так и америция (V) постоянна и пропорциональна общей концентрации америция в растворе, причем коэффициент пропорциональности зависит от состава раствора. Однако более детальные исследования показали, что это утверждение справедливо только для америция (VI) (17).

Радиолитическое восстановление америция (VI) и (V) исследовалось в растворах хлорной, серной и азотной кислот. Было найдено, что во всех случаях скорость восстановления америция (VI) пропорциональна общей концентрации америция в растворе и практически постоянна до полного исчезновения америция (VI):

$$-\frac{d[Am(VI)]}{dt} = k_{\alpha}[Am]_{\text{общ.}} = -\frac{dN}{dt}[Am]_{\text{общ.}}$$

Для расчета величины k_{α} удобнее пользоваться изменением среднего валентного состояния, N , америция в растворе со временем, поскольку это изменение характеризует только процесс восстановления америция, независимо от того, какой из ионов восстанавливается, и, что наиболее важно, реакция диспропорционирования аме-

-9-

риция (V), протекающая в кислых растворах, не приводит к изменению среднего валентного состояния. Во всех исследованных кислотах, за исключением 9,0 и 12,0 М HClO_4 , изменение среднего валентного состояния со временем, $\frac{dN}{dt}$, постоянно до тех пор, пока в растворе присутствует америций (VI). Это свидетельствует о том, что скорость радиолитического восстановления определяется скоростью образования восстанавливающих продуктов радиолиза и все образующиеся восстановители расходуются. Реакции восстановления америция (VI) и америция (V) являются последовательными, однако, когда концентрация америция (V) становится значительно больше концентрации америция (VI), америция (V) начинает конкурировать с америцием (VI) в реакции с продуктами радиолиза. На это указывает замедление восстановления америция (VI) и рост концентрации америция (III), когда остается мало америция (VI). Это замедление наблюдается даже при низкой кислотности (0,1 и 1,0 М серная кислота), где практически можно пренебречь диспропорционированием америция (V), которое, на первый взгляд могло бы объяснить замедление восстановления америция (VI) и появление америция (III), когда концентрация америция (V) велика.

Если принять, что в растворе протекают конкурирующие реакции восстановления америция (VI) и америция (V), причем весь образующийся в результате радиолиза воды восстановитель расходуется на восстановление того или иного иона америция (о чем свидетельствует постоянство скорости изменения среднего валентного состояния), то вероятность той или иной реакции будет определяться отношением концентраций америция (VI) и (V) и отношением констант скоростей их реакций с восстанавливающими продуктами. Отношение констант скоростей может быть получено из следующих уравнений (II):

$$\frac{k_5}{k_6} = \frac{k_d[\text{Am}]_{\text{одн.}} - \frac{d[\text{Am(v)}]}{dt}}{\frac{d[\text{Am(v)}]}{dt} \left(\frac{[\text{Am(v)}]}{[\text{Am(v)}]} \right)} \quad \text{и} \quad \frac{k_5}{k_6} = \frac{k_d[\text{Am}]_{\text{одн.}} - \frac{d[\text{Am(v)}]}{dt}}{\left(\frac{k_d[\text{Am}]_{\text{одн.}}}{2} + \frac{d[\text{Am(v)}]}{dt} \right) \frac{[\text{Am(v)}]}{[\text{Am(v)}]}}$$

Эти отношения были вычислены для 0,1 и 1,0 М серной кислоты и растворов состава 0,2М HClO_4 + 1,0 М Li_2SO_4 и 0,2М HClO_4 + 2,0 М Li_2SO_4 . В случае 1,0 М серной кислоты учитывалось также диспропорционирование америция (V). Полученные результаты приведе-

-10-

ны в таблице 3.

Таблица 3

Среда	0,1M H ₂ SO ₄	0,2M HClO ₄ + + 1,0M Li ₂ SO ₄	0,2M HClO ₄ + + 2,0M Li ₂ SO ₄	1,0M H ₂ SO ₄
$\frac{k_5}{k_6} \cdot 10^2$	$2,0 \pm 0,5$	$9,0 \pm 1,0$	$10,0 \pm 0,5$	29 ± 4

Скорость восстановления америция (V), в отличие от америция (VI) постоянна только в самом начале, и уменьшается с уменьшением концентрации америция (V), причем в растворе постепенно накапливается перекись водорода.

Было найдено, что выход образования перекиси водорода, $G_{H_2O_2}$ в растворах Am(V) составляет 1,24 и 0,7 для 0,1 и 1,0 M серной кислоты, соответственно. Специально исследовалось также восстановление америция (V) перекисью водорода в 0,1 M HClO₄. Характер восстановления в этом случае был аналогичен наблюдающемуся при радиолитическом восстановлении.

Величина $k_\alpha = -\frac{dN}{dt}$ позволяет рассчитать начальные выходы восстановления америция (VI), $G_{Am(VI)}$, в единицах число восстановившихся ионов на 100 эв поглощенной энергии. Для изотопа америций-241, приняв $T_{1/2} = 461,3$ года и энергию альфа-распада 5,639 Мэв, $G_{Am(VI)} = 103,4 k_\alpha$. В таблице 4 приведены величины выхода восстановления америция (VI), полученные для различных растворов хлорной, серной и азотной кислот.

Как видно из этих данных на выход восстановления америция (VI) влияет как увеличение кислотности, так и увеличение концентрации хлорат- или сульфат-ионов. Величины выхода восстановления америция (VI) в хлорной и серной кислотах примерно одинаковы и уменьшаются с увеличением концентрации кислоты. Исключение представляет 10,0 M серная кислота, для которой наблюдается некоторое увеличение выхода. В 0,2 M хлорной и 0,1 M серной кислотах выходы

2844 - 22

-II-

Таблица 4

Выходы радиолитического восстановления америция (VI)

Среда	$G_{Am(VI)}$	Среда	$G_{Am(VI)}$	Среда	$G_{Am(VI)}$
0,2 М $HClO_4$	4,18	0,1 М H_2SO_4	4,18	0,5 М HNO_3	7,1
2,0 М "	3,31	1,0 М "	2,95	3,0 М "	8,9
4,0 М "	3,31	2,0 М "	2,59	6,0 М "	9,0
6,0 М "	3,52	4,0 М "	2,09	9,0 М "	10,6
2,0 М $HClO_4$ +		6,0 М "	1,86	14,3 М "	6,0
+ 4,0 М $NaClO_4$	3,94	10,0 М "	2,28		
4,0 М $HClO_4$ +		0,2 М $HClO_4$ +			
+ 2,0 М $NaClO_4$	3,67	+ 1,0 М Li_2SO_4	3,26		
		0,2 М $HClO_4$ +			
		2,0 М Li_2SO_4	2,63		

восстановления одинаковы и максимальны. Увеличение концентрации хлорат-ионов при постоянной кислотности приводит к увеличению выхода восстановления америция (VI), в случае же сульфат-ионов происходит обратное. В концентрированных растворах хлорной кислоты характер восстановления америция (VI) резко изменяется: в 9,0 М хлорной кислоте (рис.4) выход восстановления, первоначально равный примерно 2,9, быстро уменьшается с уменьшением концентрации америция (VI). Увеличение общей концентрации америция, т.е. дозы облучения, приводит к более резкому уменьшению $G_{Am(VI)}$. В 12 М хлорной кислоте восстановление как америция (VI), так и америция (V) практически отсутствует (300 часов).

В концентрированных растворах хлорной кислоты в значительной степени происходит радиолитическое разложение $HClO_4$, причем продукты радиолиза, по-видимому, препятствуют восстановлению америция. Такими продуктами могут быть Cl_2 и ClO_2 , образование которых было отмечено при облучении хлорной кислоты гамма-лучами (18). При исследовании спектров поглощения америция (III) в концентрированных растворах хлорной кислоты наблюдалось сильное увеличение поглощения в коротковолновой области спектра (при длинах волн меньших 500 мк), которое можно отнести за счет Cl_2 и ClO_2 , обладающих поглощением именно в этой области.

Ход восстановления америция (VI) и (V) в азотной кислоте зна-

-12-

чительно отличается от хода восстановления в серной и хлорной кислотах: выходы восстановления америция (VI) увеличиваются с увеличением концентрации азотной кислоты до 9,0 М и лишь несколько уменьшаются в 14,3 М. При этом величины выходов примерно в 1,5-2 раза выше максимальной величины, полученной в 0,2 М хлорной кислоте. Америций (V), напротив восстанавливается в азотной кислоте очень медленно и скорость восстановления уменьшается с уменьшением его концентрации (максимальная скорость восстановления америция (V) составляет около 1% в час в 0,5 и 0,8% в час в 3 М HNO_3). В азотнокислых растворах америция (III) перекись водорода не обнаружена. По-видимому, надо предположить, что в азотнокислых растворах восстановление происходит под действием вторичных продуктов, получающихся при взаимодействии продуктов радиолитического распада с азотной кислотой. Суммарный выход таких продуктов, являющихся восстановителями для америция (VI), выше выхода восстанавливающих продуктов радиолитического распада воды, тогда как только небольшая часть этих вторичных продуктов восстанавливает америций (V). Аналогичное увеличение радиолитического выхода восстановления Ce(IV) в азотной кислоте было приписано образованию нитрит-ионов (NO_2^-). Как оказалось, нитрит-ионы, являясь сильными восстановителями для америция (VI), не восстанавливают америций (V): десятикратная по отношению к концентрации америция (V) добавка нитрит-ионов не привела к увеличению очень медленного радиолитического восстановления америция (V) в 1 М HNO_3 . Такое отношение нитрит-ионов к америцию (VI) и америцию (V), по-видимому, и объясняет различный характер восстановления этих ионов в азотной кислоте.

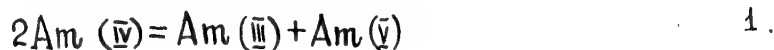
Влияние температуры на скорость восстановления америция (VI) изучалось в растворе состава 4,0 М HClO_4 + 2,0 М NaClO_4 . Оказалось, что с увеличением температуры скорость восстановления увеличивается, и при 75° примерно в 4 раза превышает скорость восстановления, наблюдающуюся при 25°. Такое увеличение скорости восстановления америция (VI) свидетельствует о восстановлении америция (VI) водой при повышении температуры, так как все известные до сих пор данные указывают на то, что скорость радиолитического распада воды под действием альфа-частиц от температуры не зависит. Этот вывод подтверждается также тем, что скорость восстановления при 75° является функцией концентрации америция (VI).

-13-

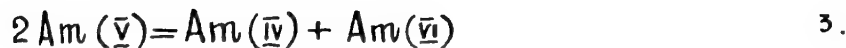
Диспропорционирование америция (IV)

Принято считать, что америций (IV) не обнаруживается в водных растворах вследствие восстановления водой до трехвалентного состояния. Однако такое предположение оказывается недостаточным для объяснения механизма реакции диспропорционирования америция (V). В этом случае приходится допустить, что образующийся америций (IV) помимо восстановления продуктами радиолиза, либо диспропорционирует, либо взаимодействует с америцием (V). Экспериментальные исследования подтвердили эти предположения (20).

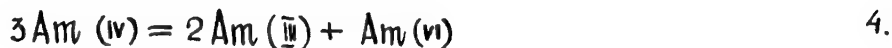
При растворении двуокиси америция в серной кислоте в растворе обнаруживаются заметные количества америция (VI), который может появиться только в результате диспропорционирования америция (VI) и последующих реакций:



Наряду с этим в сильноокислых растворах имеет место реакция:



В обоих случаях суммарной реакцией будет:



Так как америций (V) в растворе практически отсутствует, то скорость суммарной реакции определяется реакцией (1).

Двуокись америция растворялась в 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 и 6,0 М серной кислоте. Раствор анализировался спектрофотометрически на содержание америция (III), (V) и (VI). Промежуток времени между отделением раствора и измерениями составлял примерно 20 мин. Вероятность реакции диспропорционирования америция (VI) рассчитывалась по реакции (4). Результаты приведены в таблице 5.

-14-

Таблица 5

Диспропорционирование америция IV в серной кислоте

Концентрация кислоты	Общая концентрация америция в растворе, мм	Состав раствора в %			Вероятность реакций в %	
		Am(III)	Am(VI)	Am(V)	диспропорцион. Am (IV)	восстановлен. Am(IV)
6,0 M ^{x)}	29,4	87,7	11,7	0,6	36	64
4,0 M ^{x)}	16,9	80,7	18,9	0,4	57	43
2,0 M	10,3	75,7	24,3	0,0	73	27
1,0 M	5,7	68,1	30,1	1,8	96	4

x) двуокись растворялась при нагревании на водяной бане.

Как видно из таблицы 5, реакция диспропорционирования америция (IV) вполне ощутима даже в сравнительной крепкой кислоте (6,0 M H_2SO_4), и по мере уменьшения кислотности становится доминирующей.

Для подтверждения реакции (2) были поставлены эксперименты, в которых двуокись растворялась в 0,5 M серной кислоте, содержащей известное количество америция (V). В случае, когда исходное количество америция (V) было в 2 раза больше количества растворенного америция (IV), вероятности реакции распределились следующим образом:

реакция 2 - 77 %,
 реакция 1 - 10%,
 реакция восстановления Am IV - 13%.

В случае, когда исходное количество америция (V) было в 2 раза меньше количества растворенного америция (IV), америций (V) полностью прореагировал с америцием (IV) и вероятности реакций распределились следующим образом:

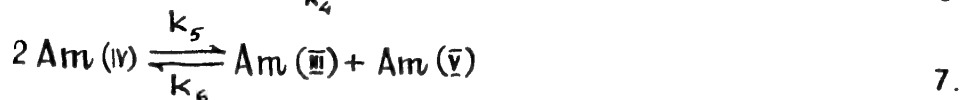
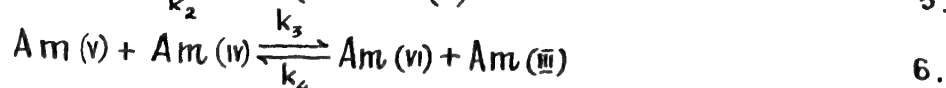
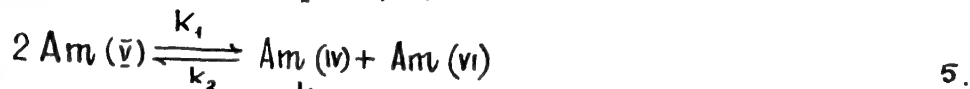
реакция (2) - 37%
 реакция (1) - 52%
 реакция восстановления Am(IV) - 11%.

-15-

Так как скорости реакций (1) и (2) очень велики, кинетическое исследование этих реакций затруднительно. Тем не менее полученные результаты дают основание полагать, что отсутствие америция (IV) в водных растворах объясняется протеканием реакций (1) и (2). Восстановление америция (IV) при комнатной температуре имеет меньшее значение и обусловлено взаимодействием с продуктами радиолиза.

Диспропорционирование америция (V)

Количественное исследование реакции диспропорционирования америция (V) представляет значительную трудность, т.к. оно осложняется целым рядом параллельно идущих реакций. Особенно в случае америция-241, где сильно сказывается восстановление америция (IV), (V) и (VI) продуктами радиолиза. В этом случае наблюдаемое изменение концентраций различных ионов америция является результатом следующих параллельных реакций:



k_1 пропорциональна 4-й степени концентрации ионов водорода. Следовательно, в кислых растворах равновесие (5) сдвинуто вправо, чему способствуют также реакции (6), (7) и (8), и обратной реакцией можно пренебречь. Равновесие (6), как уже указывалось, устанавливается мгновенно и сильно сдвинуто вправо, т.е. обратной реакцией также можно пренебречь. Вероятность реакции (7) в кислых растворах гораздо меньше вероятности реакции (6) и ее можно не рассматривать, тем более, что в сочетании с реакцией (5) они дают один и тот же суммарный результат. R_4 , R_5 и R_6 - скорости восстановления соответственно америция (IV), (V) и (VI) продуктами радиолиза. Как было установлено, пока концентрация америция (VI) в

-16-

растворе больше концентрации америция (V) восстановлением последнего можно пренебречь. В этом случае:

$$R_4 + R_6 = R_\alpha = k_\alpha [Am]_{\text{общ.}} \quad 11.$$

где R_α - скорость образования восстанавливающих продуктов радиолиза, k_α - константа радиационного восстановления соответствующая $-\frac{dN}{dt}$ на прямолинейном участке графика "среднее валентное состояние - время" $[Am]_{\text{общ.}}$ - суммарная концентрация америция в растворе.

Скорость всего процесса будет определяться скоростью реакции диспропорционирования америция (V).

Следовательно, для измерения концентрации каждого из валентных состояний будем иметь:

$$\frac{d[Am(v)]}{dt} = k_1 [Am(v)]^2 + k_3 [Am(v)][Am(iv)] - R_6 \quad 12.$$

$$\frac{d[Am(v)]}{dt} = k_1 [Am(v)]^2 - k_3 [Am(v)][Am(iv)] + R_6 \quad 13.$$

$$\frac{d[Am(iv)]}{dt} = k_1 [Am(v)]^2 - k_3 [Am(v)][Am(iv)] - R_4 \quad 14.$$

$$\frac{d[Am(III)]}{dt} = k_3 [Am(v)][Am(iv)] + R_4 \quad 15.$$

Так как америций (IV) в растворе не появляется, о чем можно судить по сохранению постоянства суммы концентраций ионов америция на протяжении эксперимента, можно считать $\frac{d[Am(iv)]}{dt} = 0$.

Следовательно:

$$k_3 [Am(v)][Am(iv)] = k_1 [Am(v)]^2 - R_4 \quad 16.$$

Подставив это выражение в уравнения /12/, /13/ и /15/ и заменив R_6 по уравнению /11/, получим

-17-

$$\frac{d[Am(\bar{v})]}{dt} = 2K_1 [Am(v)]^2 - R_\alpha \quad 17.$$

$$\frac{d[Am(\bar{v})]}{dt} = -3K_1 [Am(\bar{v})]^2 + R_\alpha \quad 18.$$

$$\frac{d[Am(\bar{III})]}{dt} = K_1 [Am(\bar{v})] \quad 19.$$

Для расчета константы K_1 будем иметь следующие выражения:

$$K_1 = \frac{1}{2} \frac{R_\alpha - \frac{d[Am(v)]}{dt}}{[Am(v)]^2} \quad 20.$$

$$K_1 = \frac{1}{3} \frac{R_\alpha - \frac{d[Am(\bar{v})]}{dt}}{[Am(\bar{v})]^2} \quad 21.$$

$$K_1 = \frac{\frac{d[Am(\bar{III})]}{dt}}{[Am(v)]^2} \quad 22.$$

По этим формулам были вычислены константы скорости реакции диспропорционирования америция (V) в хлорной, серной и азотной кислотах (21). Более удобным оказалось растворять в соответствующей кислоте америций (VI), так как в этом случае можно пренебрегать восстановлением америция (V) в течение более длительного времени. Концентрации америция (III), (V) и (VI) определялись спектрофотометрическим методом на спектрофотометре СФ-4. Типичные кривые изменения концентрации ионов америция со временем представлены на рис. 5, 6 и 7. В экспериментах, где в крепкой кислоте растворялся америций (V) и успевал продиспропорционировать раньше, чем скажется радиолитическое восстановление (рис. 8), хорошо видно отношение выходов америция (VI) и (III), обусловленных практически только реакциями (5) и (6), которое равно примерно 2.

В хлорной кислоте константа скорости реакции диспропорционирования америция (V) рассчитывалась для 4,0; 6,0 и 9,0 М кислоты по всем трем уравнениям. Усредненные величины констант приведены в таблице 6.

-18-

Исследовалось влияние температуры на скорость диспропорционирования в 4,0 М растворе хлорной кислоты, содержащей 2,0 М хлората натрия. Полученные результаты представлены также в таблице 6.

Таблица 6

Константа скорости реакции диспропорционирования америция (У) в хлорной кислоте

Концентрация кислоты, моль/л	25°C	HClO ₄		4,0М HClO ₄ + 2,0М NaClO ₄		
	4,0	6,0	9,0	25°	50°	75°
K л.моль ⁻¹ час ⁻¹	4,0±0,3	17,0±3,0	98±2	4,0±0,3	43,4±0,4	480±100

График зависимости $\lg k_1$ от $\lg [H^+]$ представляет собой прямую линию (рис.9), наклон которой ($d \lg k_1 / d \lg [H^+] = 3,98$) свидетельствует о том, что скорость диспропорционирования в хлорной кислоте пропорциональна 4-й степени концентрации водородных ионов. Приведенная константа скорости реакции $K_1^* = K_1 / [H^+]^4$, составляет $(1,45 \pm 0,10) \times 10^{-2}$ л⁵.мол.⁻⁵ час⁻¹. Эта величина хорошо совпадает с константой, полученной Стифенау, Аспри и Пеннеманом (22) с учетом того, что при выведении формулы для расчета K_1 мы принимали $-d[Am(v)]/dt$ по реакции диспропорционирования равным

$2K_1[Am(v)]^2$. График зависимости $\lg k_1$ от $\frac{1}{T}$ (рис.10) дает возможность рассчитать энергию активации реакции диспропорционирования, которая составляет $19,3 \pm 0,9$ ккал.мол⁻¹.

Из уравнения $K_1^* = e^{\frac{\Delta H^*}{RT}} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{-[\Delta H^* - RT]/RT}$ (23) были рассчитаны также величины ΔH^* , ΔS^* и ΔF^* для 25°C, которые соответственно равны $18,7 \pm 0,9$ ккал.мол⁻¹; $-20,1 \pm 3,0$ кал-град⁻¹мол⁻¹ и $12,7 \pm 0,9$ ккал.мол⁻¹.

Диспропорционирование америция (У) исследовалось в 2,0; 4,0; 6,0 и 10,0 М растворах серной кислоты (11). Величины констант рассчитывались по всем трем уравнениям /20, 21 и 22/. В таблице 7 представлены усредненные значения констант, полученные для этих растворов.

-19-

Таблица 7

Константа скорости реакции диспропорционирования
амерция (V) в серной кислоте

Концентра- ция кислоты моль/л	2,0	4,0	6,0	10,0
K_I л.моль ⁻¹ час ⁻¹	$13,0 \pm 0,3$	204 ± 1	$(2,46 \pm 0,07) \times 10^3$	$(1,13 \pm 0,10) \times 10^4$

Графический расчет степени зависимости скорости реакции диспропорционирования от концентрации водородных ионов дал величину 4,6. Величина K_I^0 , приведенная к $[H^+] = 1$ составляет $0,45 \pm 0,03$. Более высокое значение K_I^0 по сравнению с хлорной кислотой и большая степень зависимости от концентрации кислоты, по-видимому, объясняются влиянием комплексообразования на реакцию диспропорционирования.

В азотной кислоте реакция диспропорционирования исследовалась в 6,0М, 9,1М и 14,3М растворах. Полученные величины констант приведены в таблице 8.

Таблица 8

Константа скорости реакции диспропорционирования
амерция(V) в азотной кислоте

Концентрация кислоты моль/л	6,0	9,1	14,3
K_I л.моль ⁻¹ час ⁻¹	$10,3 \pm 1,2$	140 ± 15	$4,1 \times 10^3$

Степень зависимости скорости реакции от концентрации водородных ионов установить не удалось. Из таблицы видно, что с увеличением концентрации кислоты скорость реакции возрастает еще более резко, чем в случае серной кислоты. Очевидно, что комплексообразование с NO_3^- -ионом продуктов реакции диспропорционирования амерция (V) сказывается особенно сильно.

Давление насыщенного пара тетрафторида америция

Тетрафторид америция получался фторированием трифторида или двуокиси америция, полученной прокаливанием при 600°C оксалата америция. Фторирование производилось газообразным фтором в монелевом приборе при 400°C. Давление пара тетрафторида америция измерялось эффузионным методом Кнудсена, видоизмененном по способу Фиппса (24). Использовалась никелевая камера с внутренним объемом $\sim 1 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3$ и диаметром отверстия диафрагмы 0,0238м. Во время измерения температура поддерживалась с точностью $\pm 0,5^\circ$. Контроль за температурой осуществлялся с помощью платино-платино-родиевой термопары. Сублимиат тетрафторида америция собирался на мишенях из нержавеющей стали, которые затем анализировались радиометрически по α -излучению америция-241.

Полученные значения давления пара тетрафторида америция хорошо описываются уравнением:

$$\lg P_{\text{мм}} = (7,727 \pm 0,093) - \frac{(10,886 + 0,065) \cdot 10^3}{T} ;$$

Вероятная ошибка для констант, входящих в уравнение, соответствует среднему отклонению экспериментальных точек от прямой, описываемой этим уравнением. С учетом систематических ошибок (ошибки в геометрии прибора, измерении температуры и т.д.) общая ошибка в значениях давления пара составляет $\pm 6\%$. Теплота сублимации тетрафторида америция в интервале 385–640°C, рассчитанная из этого уравнения, составляет $49,8 \pm 0,3 \text{ ккал/моль}$. Выше 640°C давление пара резко падает, что, по-видимому, указывает на разложение тетрафторида америция при этой температуре. Сравнение теплот сублимации тетрафторидов актинидных элементов дано в таблице 9.

-2I-

Таблица 9

Теплоты и энтропии сублимации тетрафторидов
актинидных элементов

Соединение	Температурный интервал в °C	ΔH_T	ΔS_{850}	Литература
ThF ₄	782 - 1024	77,1 х)	41,7 х)	(25)
UF ₄	555 - 953	65 хх)	40 хх)	(26)
NpF ₄	613 - 818	71,8	46,2	(26)
PuF ₄	500 - 851	68,0	46,2	(26)
AmF ₄	385 - 640	49,8	22,2	(24)

х) Рассчитано по данным (25).

хх) Предварительные результаты.

Ввиду отсутствия данных по теплоемкостям тетрафторидов нельзя провести сравнение нулевых энтропий сублимации. Теплоты сублимации фторидов четырехвалентных элементов изменяются закономерно с увеличением атомного номера, что находится в соответствии с актинидной теорией Сиборга.

Л и т е р а т у р а

1. Penneman R.A., Asprey L.B., "A Review of Americium and Curium Chemistry". Доклад № 838, Международная конференция по мирному использованию атомной энергии, Женева 1955 г.
2. Hyde E.K., "Radiochemical Separations Methods for the Actinide Elements". Доклад № 728, Международная конференция по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955 г.
3. Choppin G.R., Harvey B.G., Thompson S.G., "A New Reagent for the Separation of the Actinide Elements". J. Inorg. and Nucl. Chem., 1956, 2, 66.

4. Coleman I.S., Penneman R.A., Keenan T.K., La Mar L.E., Armstrong D.E., Asprey L.B., "An Anion-exchanger Process for Gram-scale Separation of Americium from Rare Earths". J. Inorg. and Nucl. Chem., 1956, 3, 327
5. Surls J.R., Choppin G.R., "Ion-Exchange Study of Thiocyanate Complexes of the Actinides and Lantanides". J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, 4, 62.
6. Реформатский И.А., Рыжов М.Н. "Экстракция америция и кюрия трибутилфосфатом". В печати.
7. Peppard D.F., Mason G.W., Mayer Y.L. and Driscoll W.Y., "Fractional Extraction of the Lantanides as their Dialkylorthophosphates". J. Inorg. and Nucl. Chem. 1957, 4, 334.
8. Яковлев Г.Н., Горбенко-Германов Д.С., "Соосаждение америция (У) с двойными карбонатами урана (VI) или плутония (VI) с калием". Доклад № 677, Международная конференция по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955г.
9. Яковлев Г.Н., Горбенко-Германов Д.С., Зенкова Р.А., Разбитной В.М. Казанский К.М. "Изучение двойных сульфатов америция по спектрам поглощения в кристаллах". Материалы XX Всесоюзного совещания по спектроскопии, т. I, 292, Львов (1957).
10. Горбенко-Германов Д.С., Зенкова Р.А., Разбитной В.М., "О спектрах поглощения двойных сульфатов европия и калия в кристаллах в области 4000 - 5500 А". Журнал неорг. химии, в печати.
11. Яковлев Г.Н., Зайцев А.А., Косяков В.Н., Рыков А.Г., Соболев Ю.П. "Исследования некоторых окислительно-восстановительных реакций америция". Труды Всесоюзной конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке, Москва, 1957г.

12. Gruen D.M., Conwey J.G., Mc Laughlin R.D., Cunningham B.B., "Fluorescence Spectrum of Am^{+3} in LaCl_3 ." J. Chem. Phys., 1956, 24, 1115.
13. Asprey L.B., Stephanou S.E., "The Auto-Reduction of Am(VI) and Am(V) in Dilute Acid". AECU-924, 1950.
14. Hall G.R. and Herniman P.D., "The Separation and Purification of Americium-241 and the Absorption Spectra of Tervalent and Quinquevalent Americium Solutions" J. Chem. Soc., 1954, 2214.
15. Яковлев Г.Н., Косяков В.Н., "Спектрофотометрические исследования поведения ионов америция в растворах". Доклад № 676, Международная конференция по мирному использованию атомной энергии, Женева, 1955 г.
16. Hall G.R. and Markin T.L., "The Self-Reduction of Americium (V) and (VI) and the Disproportionation of Americium (V) in Aqueous Solution". J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, 4, 296.
17. Зайцев А.А., Косяков В.Н., Рыков А.Г., Соболев Ю.П., Яковлев Г.Н. "Радиолитическое восстановление америция (V) и (VI). В печати.
18. Cottin M., "Actions directes et indirectes des radiations ionisantes sur les solutions aqueuses". J. chim. phys., 1956, 53, 903.
19. Challenger G.E., Masters B.J. "Radiation-induced Cerium (III) - Cerium (IV) Exchange in Aqueous Nitric and Sulfuric Acids". J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 1063.
20. Зайцев А.А., Косяков В.Н., Рыков А.Г., Соболев Ю.П., Яковлев Г.Н., "Диспропорционирование америция (IV)". В печати.
21. Зайцев А.А., Косяков В.Н., Рыков А.Г., Соболев Ю.П., Яковлев Г.Н. "Диспропорционирование америция (V)". В печати.
22. Stephanou S.E., Asprey L.B., Penneman R.A., "The Disproportionation of Americium (V)". AECU - 925, 1950.
23. Глестон С., Лайдлер К., Эйринг Г., "Теория абсолютных скоростей реакций". Изд. ин.лит. Москва, 1948.

24. Phipps T.E., Sears G.W., Siefert R.L., Simpson O.C.,
"The Vapor Pressure of Plutonium Halides". J.
Chem. Phys., 1950, 18, 713.
25. Yosim S.J., Milne T.A., "Basic Chemistry of High
Temperature Inorganic Systems". Semiannual
Progress Report (for) July - December 1956,
Contract AT-II-I-Gen-8.
26. Чудинов Э.Г., Чопоров Д.Я., "Давление пара тетрафторидов урана,
нептуния, плутония и америция". В печати.

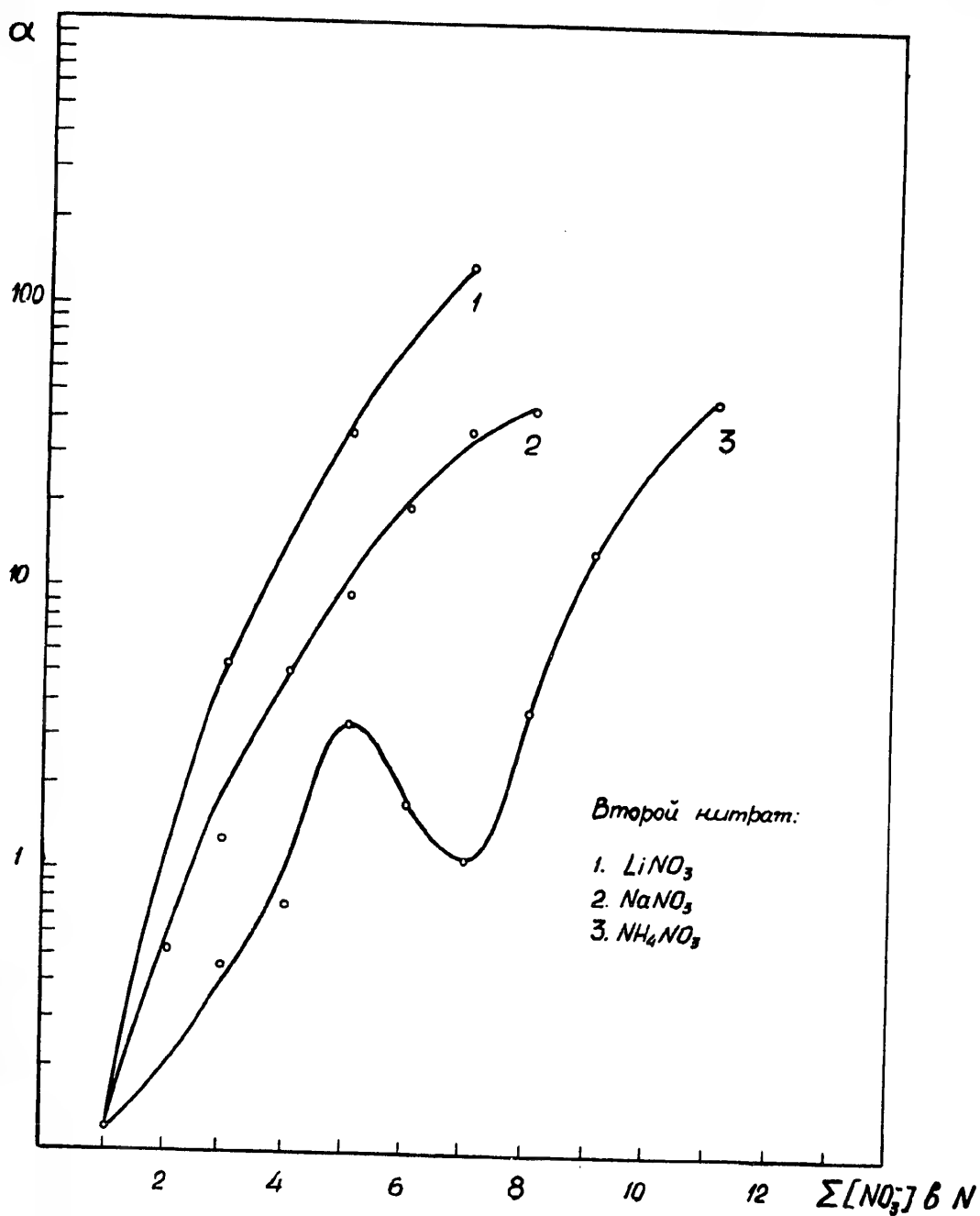


Рис. I. Экстракция америция (III) трибутилфосфатом из азотнокислых растворов в присутствии вторых нитратов одновалентных металлов
 1 - LiNO_3 ; 2 - NaNO_3 ; 3 - NH_4NO_3

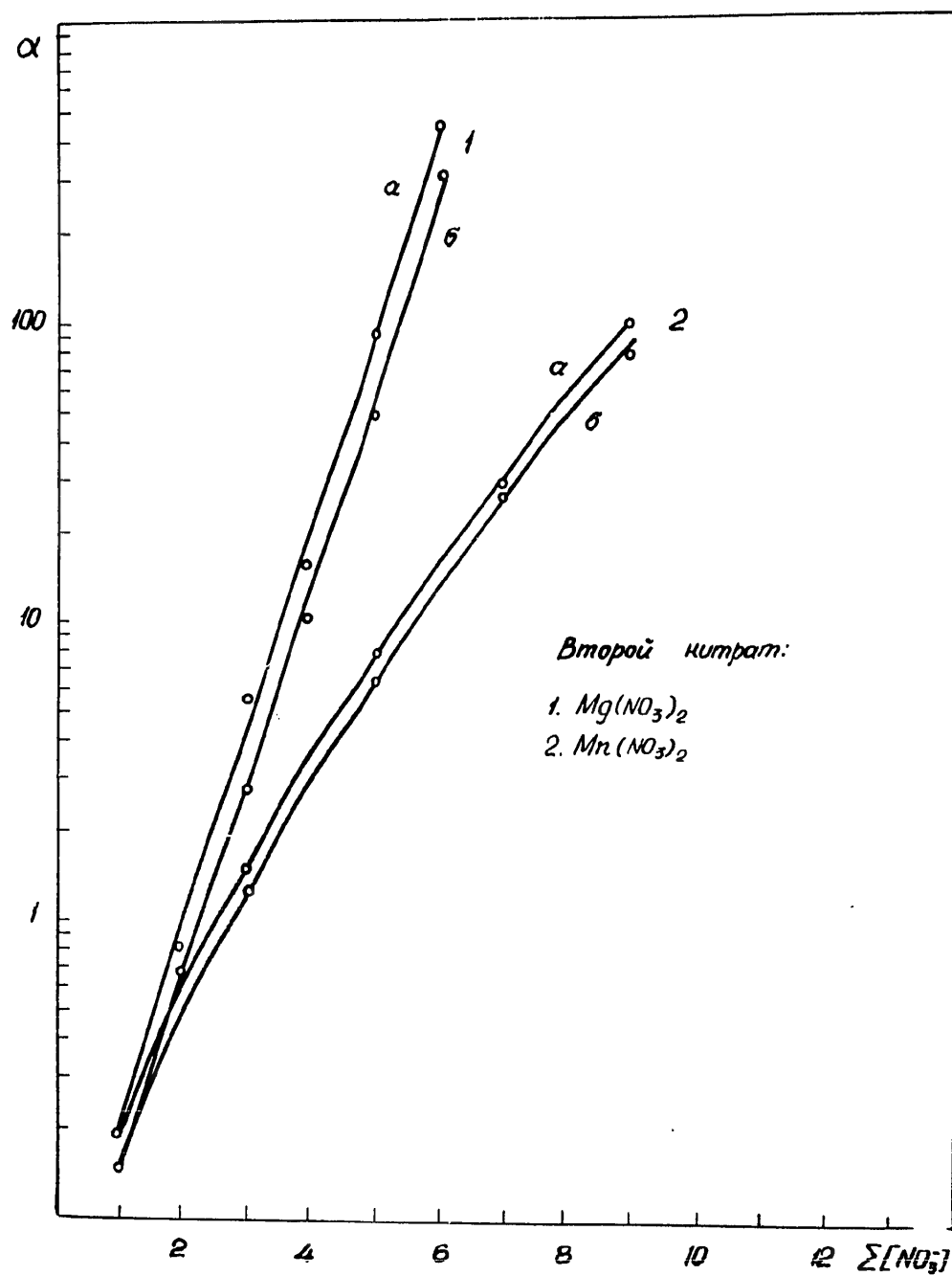


Рис.2. Экстракция америция (III) и кюрия (III) трибутил-фосфатом из азотнокислых растворов в присутствии вторых нитратов двухвалентных металлов
 α - америций; β - кюрий; 1 - $Mg(NO_3)_2$
 2 - $Mn(NO_3)_2$

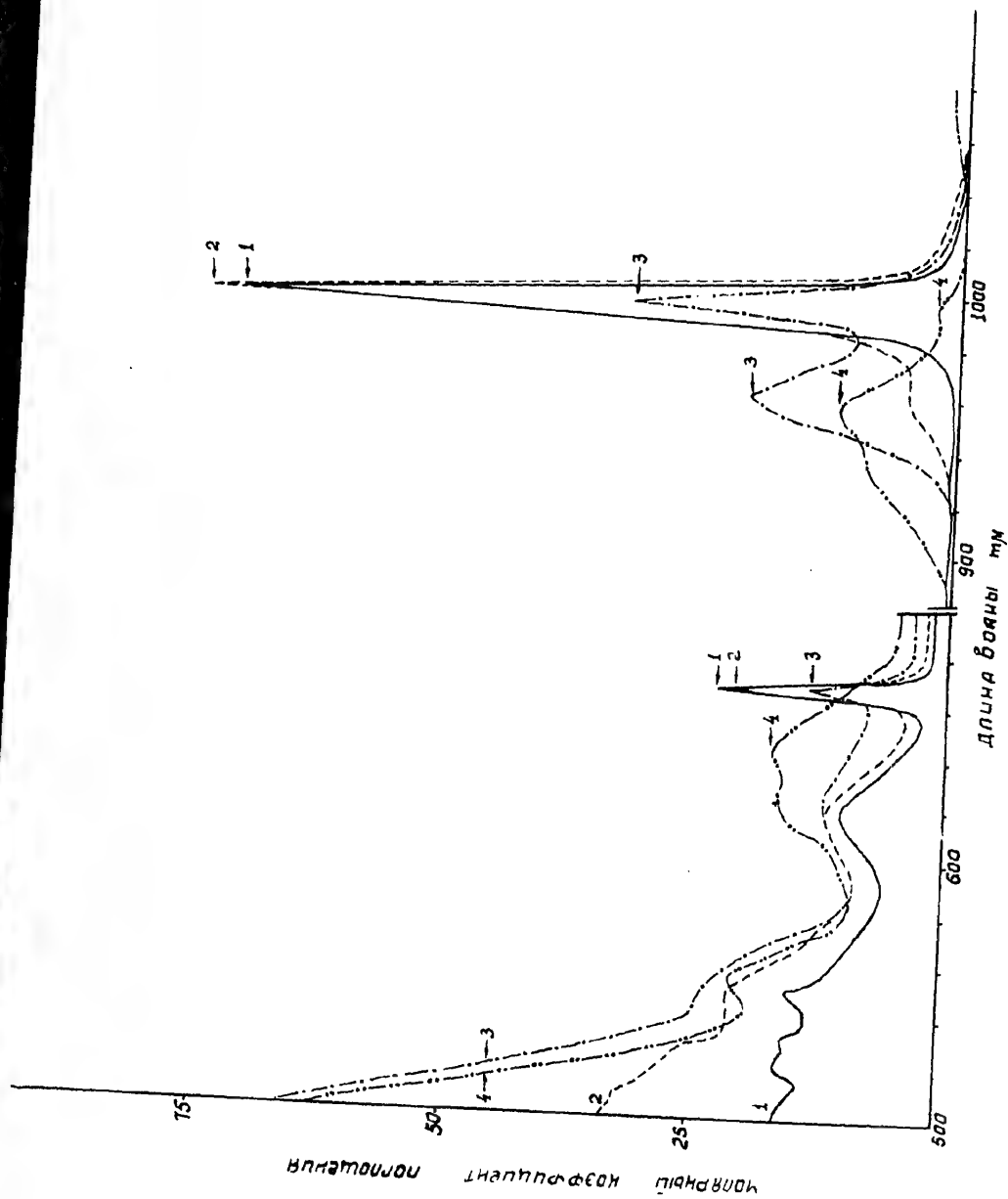


Рис.3. Спектр поглощения амерция (VI) в азотной кислоте
 1 - 3,0M HNO_3 ; 2 - 6,0 M HNO_3 ; 3 - 9,1 M HNO_3 ;
 4 - 14,3 M HNO_3

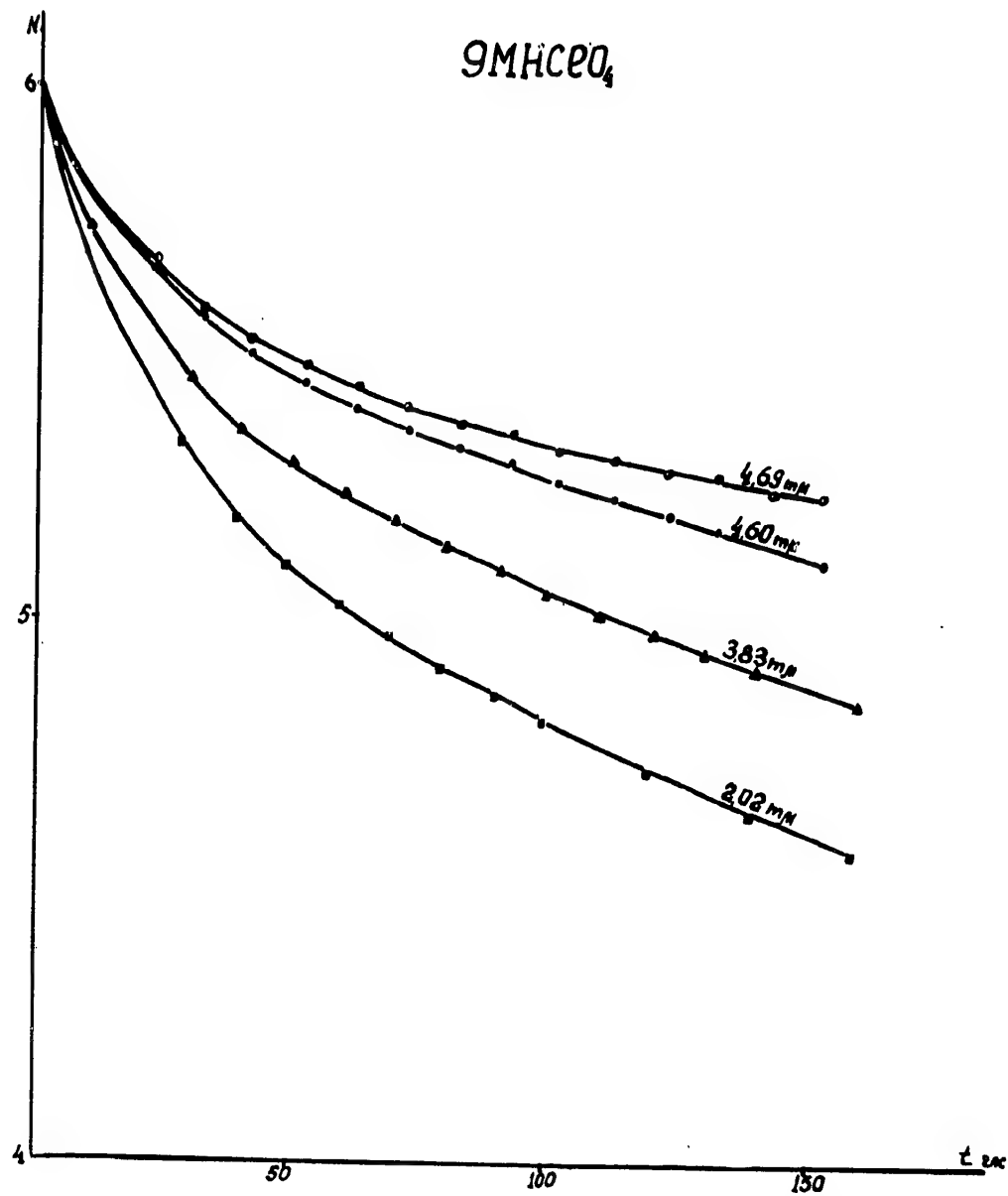


Рис.4. Радиолитическое восстановление америция (VI) в 9,0 M хлорной кислоте

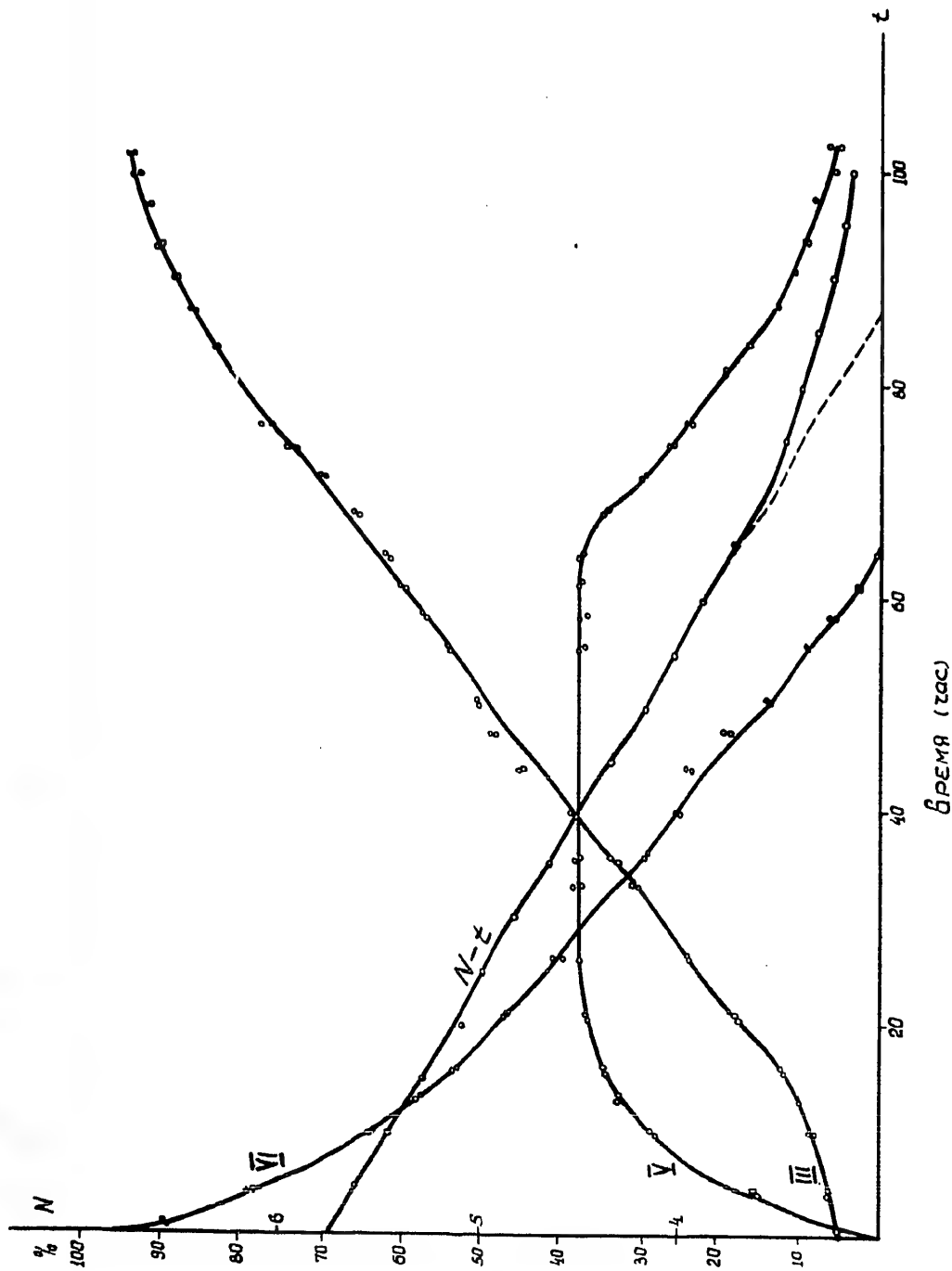


Рис.5. Диспропорционирование америция (V) в 6,0М хлорной кислоте. Исходный - америций (VI)

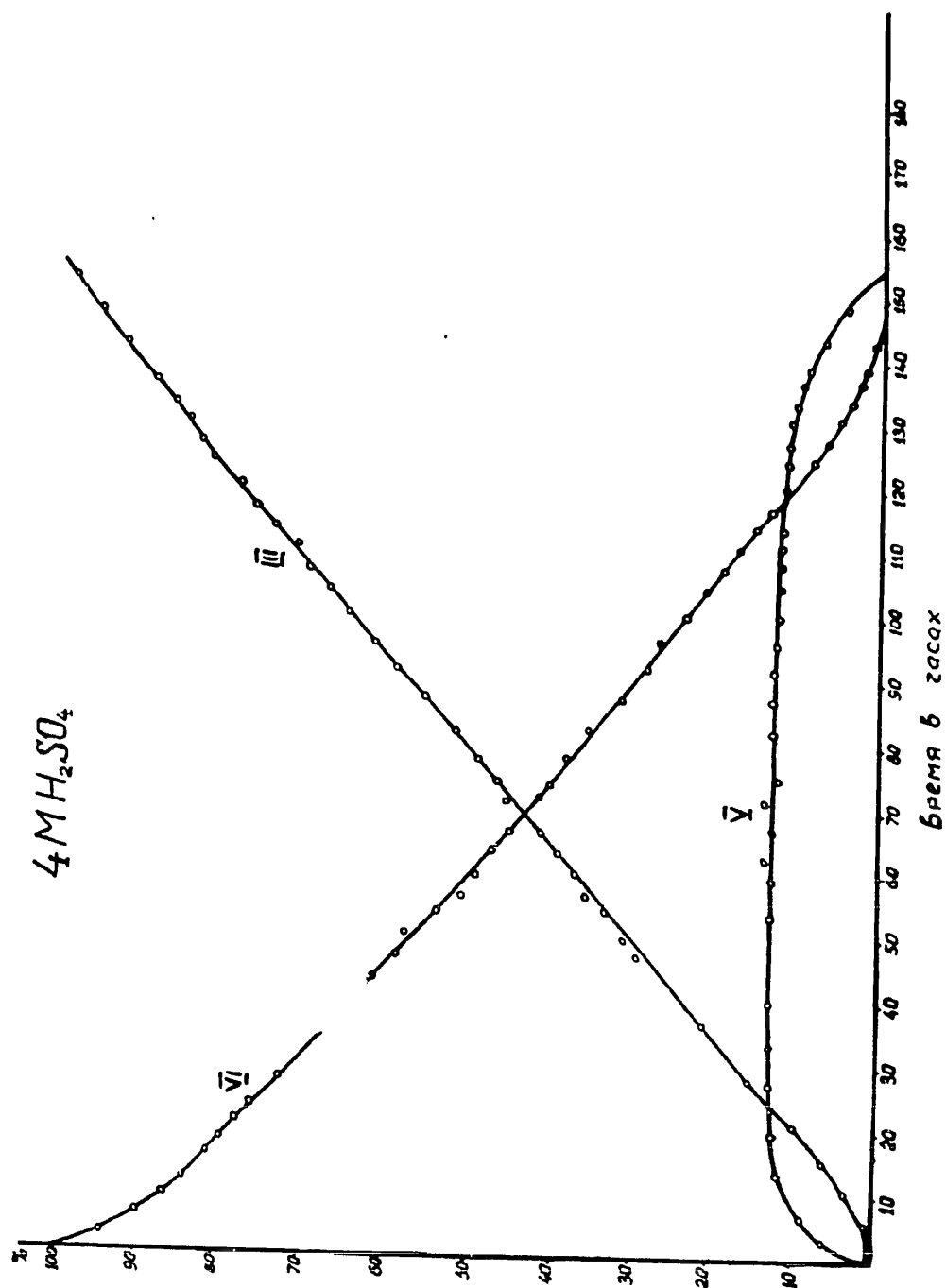


Рис. 6. Дистропорионирование америция (V) в 4,0М серной кислоте.
Исходный - америций (VI)

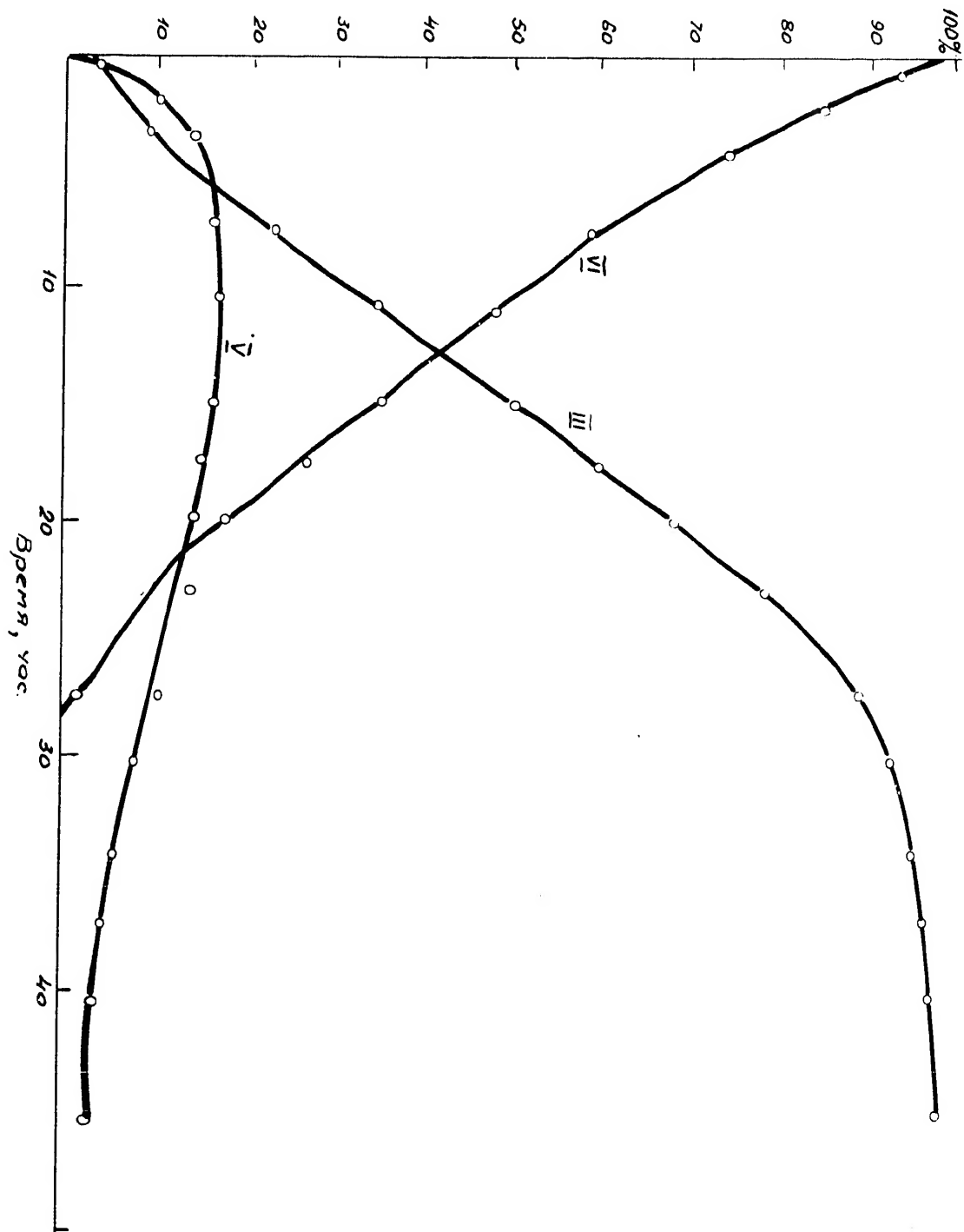


Рис. 7. Изотропизирование америция (V) в 9,1 М азотной кислоте. Исходный — америций (VI)

9MHCED₄

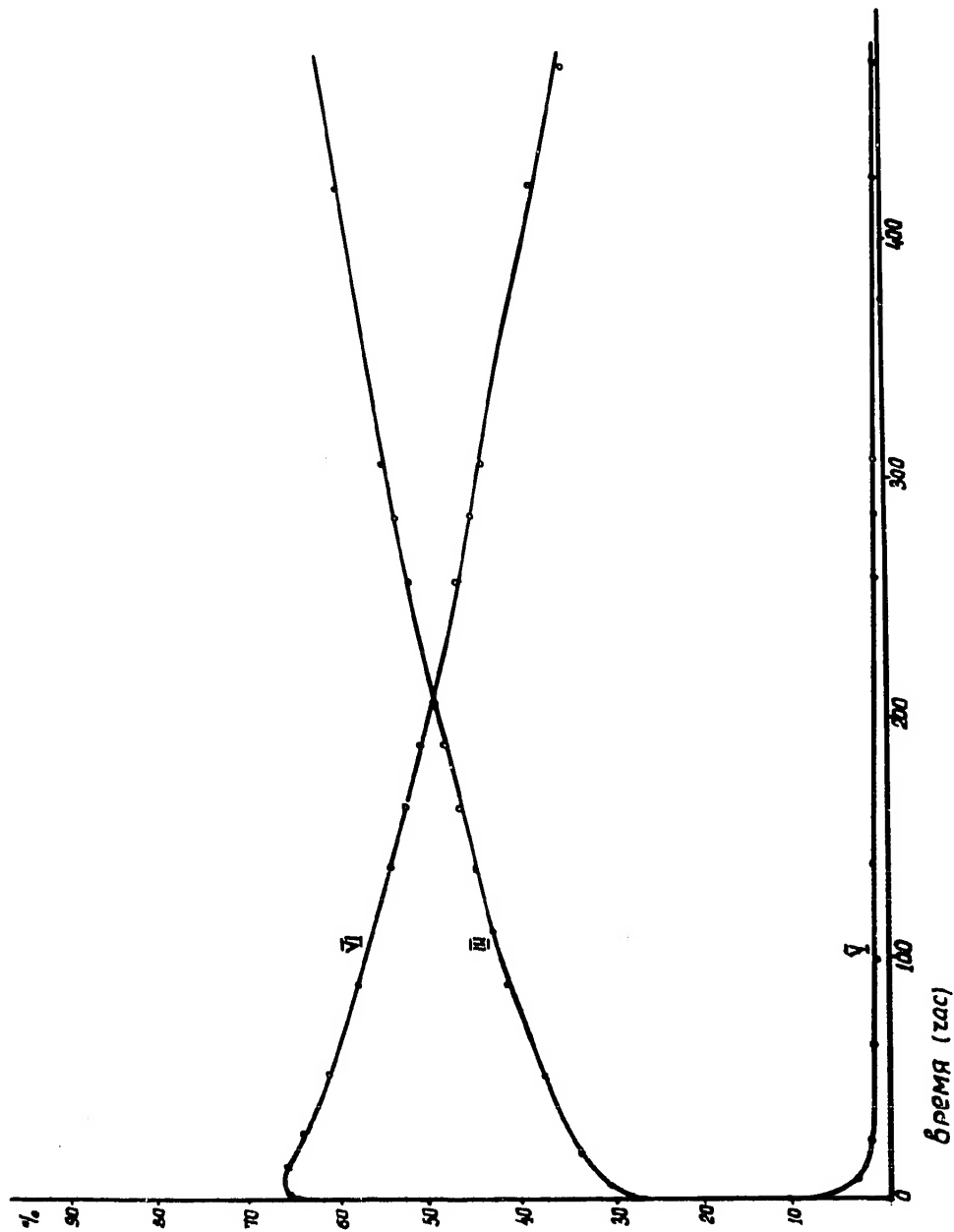


Рис. 8. Диспропорционирование америция (V) в 9,0 М хлорной кислоте.
Исходный - америций (V)

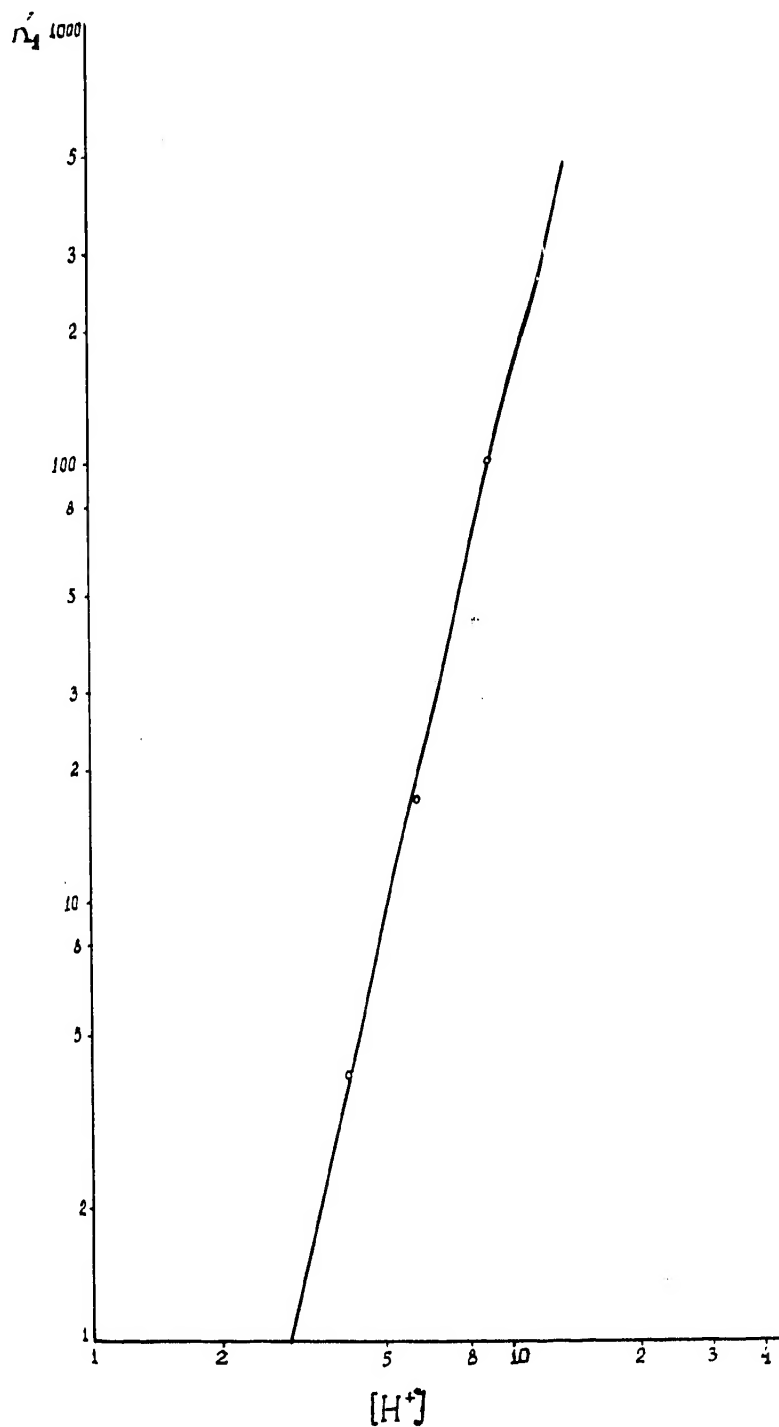
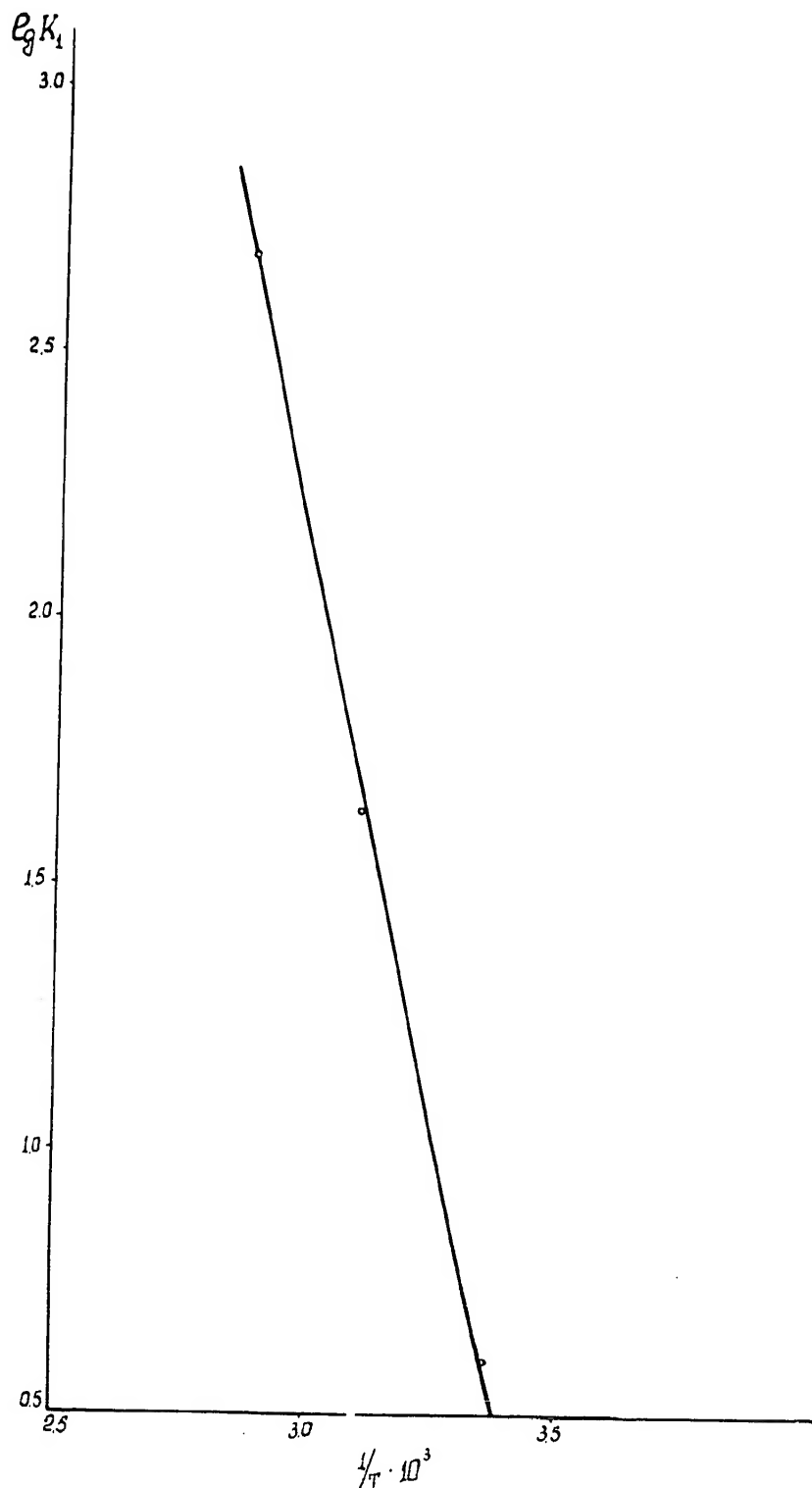


Рис.9. Зависимость константы скорости реакции диспропорционирования америция (V) в хлорной кислоте от концентрации водородных ионов



5874-15

Рис.10. Зависимость константы скорости реакции диспропорционирования америция (V) в хлорной кислоте от температуры